

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02532 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00, 199, D-40723 Hilden (DE). NITSCH, Christian; Otto-Hahn-Str. 185, D-40591 Düsseldorf (DE). RICHTER, Bernd; In den Weiden 61, D-42799 Leichlingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05811
- (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juni 2000 (23.06.2000)
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, ZA.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 30 771.7 3. Juli 1999 (03.07.1999) DE
- (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, D-40589 Düsseldorf (DE).
- Veröffentlicht: — Mit internationalem Recherchenbericht.
- (72) Erfinder: HOLDERBAUM, Thomas; Holbeinstr. 11, D-40789 Monheim (DE). JUNG, Dieter; Am Eichelkamp
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WASHING AND CLEANING AGENT SHAPED BODIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCH- UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPERN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing washing and cleaning agent shaped bodies which improves upon prior art tableting and extrusion technology with regard to protecting the constituents from thermal stress, pressure and shearing. The inventive method is also technically less complex, more economical, enables higher rates of production and requires little effort to produce three-phase or multiphase shaped bodies. The method includes the production of (a) shapeable material(s), the feeding of this material under a pressure of less than 40 bar to outlet openings, as well as the cutting off of the exiting strands of material and permitting the same to harden.

(57) Zusammenfassung: Ein Herstellverfahren für Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, das der bisherigen Tablettier- und Extrusionstechnologie hinsichtlich der Schonung der Inhaltsstoffe vor thermischer Belastung, Druck und Scherung überlegen ist, das apparativ weniger aufwendig und verfahrensökonomisch günstiger ist sowie höhere Durchsätze ermöglicht und ohne grossen Aufwand auch zur Herstellung drei- oder mehrphasiger Formkörper einsetzbar ist, umfasst die Herstellung (einer) verformbare(n/r) Masse(n), das Zuliefern dieser Masse mit einem Druck unterhalb von 40 bar zu Austrittsöffnungen und das Abschneiden und Aushärtenlassen der austretenden Materialstränge.

WO 01/02532 A1

„Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von ein- und mehrphasigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen Produkten eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Es existiert daher ein äußerst breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt. Schon früh ist dabei den Entwicklern tablettentörmiger Produkte die Idee gekommen, über unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche der Formkörper bestimmte Inhaltsstoffe erst unter definierten Bedingungen im Wasch- oder Reinigungsgang freizusetzen, um so den Reinigungserfolg zu verbessern. Hierbei haben sich neben den aus der Pharmazie hinlänglich bekannten Kern/Mantel-Tabletten und Ring/Kern-Tabletten insbesondere mehrschichtige Formkörper durchgesetzt, die heute für viele Bereiche des Waschens und Reinigens oder der Hygiene angeboten werden. Auch die optische Differenzierung der Produkte gewinnt zunehmend an Bedeutung, so daß einphasige und einfarbige Formkörper auf dem Gebiet des Waschens und Reinigens weitgehend von mehrphasigen Formkörpern verdrängt wurden. Marktüblich sind derzeit zweischichtige Formkörper mit einer weißen und einer gefärbten Phase oder mit zwei unterschiedlich gefärbten Schichten. Daneben existieren Punktabletten, Ringkerntabletten, Manteltabletten usw., die derzeit eine eher untergeordnete Bedeutung haben.

Die Herstellung der genannten Formkörper umfaßt dabei immer mindestens einen Tablettierschritt, bei dem ein teilchenförmiges Vorgemisch unter Anwendung von Druck in einen kompakten Formkörper überführt wird. Bei den genannten Zweischichttabletten, Mantel/Kern-Tabletten usw. werden unterschiedliche Vorgemische auf- bzw. ineinander gepreßt. Daneben existieren Vorschläge, Tabletten mittels herkömmlicher Preßtechnologie herzustellen und Kavitäten in diesen Tabletten mit Schmelzen oder ähnlichem aufzufüllen, um zu Kompositionsformkörpern aus verpreßten und nicht verpreßten Anteilen zu gelangen.

Ein weiteres Verfahren, das zur Herstellung kompakter Wasch- und Reinigungsmittelstücke genutzt wird, ist die Extrusion. Hierbei wird ein Vorgemisch unter hohen Drücken plastifiziert und durch Lochformen ausgetragen, wonach eine Formgebung durch Abschneiden und eventuelle Nachbehandlung erfolgt. Im Gegensatz zur Tablettierung, die der das Partikelbett quasi „gesintert“ wird, und bei der die Formkörper noch ein Hohlvolumen besitzen, führt die Extrusion durch die hohen Drücke von 100 bar und darüber zu sehr kompakten Partikeln bzw. Stücken, deren inneres Hohlvolumen deutlich verringert ist.

Mehrschichtige Reinigungsmittelttabletten für das maschinelle Geschirrspülen werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 224 128** (Henkel KGaA) beschrieben. Die beiden Schichten weisen hierbei Löslichkeitsunterschiede auf, was zu vorteilhaften Anwendungseigenschaften führt.

Mehrphasige Reinigungstabletten für das WC werden beispielsweise in der **EP 055 100** (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmitteltablette eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper. Die Herstellung der Formkörper erfolgt nach der Lehre dieser Schrift entweder durch Einsetzen einer verpreßten Bleichmitteltablette in eine Form und Umgießen dieser Tablette mit der Reinigungsmittelzusammensetzung, oder durch Eingießen eines Teils der Reinigungsmittelzusammensetzung in die Form, gefolgt vom Einsetzen der verpreßten Bleichmittel-

tablette und eventuell nachfolgendes Übergießen mit weiterer Reinigungsmittelzusammensetzung.

Auch die EP 481 547 (Unilever) beschreibt mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden sollen. Diese Formkörper haben die Form von Kern/Mantel-Tabletten und werden durch stufenweises Verpressen der Bestandteile hergestellt: Zuerst erfolgt die Verpressung einer Bleichmittelzusammensetzung zu einem Formkörper, der in eine mit einer Polymerzusammensetzung halbgefüllte Matrix eingelegt wird, die dann mit weiterer Polymerzusammensetzung aufgefüllt und zu einem mit einem Polymermantel versehen Bleichmittelformkörper verpreßt wird. Das Verfahren wird anschließend mit einer alkalischen Reinigungsmittelzusammensetzung wiederholt, so daß sich ein dreiphasiger Formkörper ergibt.

Ein anderer Weg zur Herstellung optisch differenzierter Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wird in den internationalen Patentanmeldungen WO99/06522, WO99/27063 und WO99/27067 (Procter&Gamble) beschrieben. Nach der Lehre dieser Schriften wird ein Formkörper bereitgestellt, der eine Kavität aufweist, die mit einer erstarrenden Schmelze befüllt wird. Alternativ wird ein Pulver eingefüllt und mittels einer Coatingschicht in der Kavität befestigt. Allen drei Anmeldung ist gemeinsam, daß der die Kavität ausfüllende Bereich nicht verpreßt sein soll, da auf diese Weise „druckempfindliche“ Inhaltsstoffe geschont werden sollen.

Sowohl die Tablettierung als auch die Extrusion führen zu einer hohen Druckbelastung der zu verarbeitenden Vorgemische, die die Inkorporation druckempfindlicher Inhaltsstoffe erschwert bzw. unmöglich macht. Auch die Herstellung drei- oder mehrphasiger Formkörper ist mit beiden Verfahren nicht mehr problemlos möglich, da der technische Aufwand mit zunehmender Anzahl der Phasen stark steigt.

Die Extrusion oder Co-Extrusion mehrerer Vorgemische ist bei stark unterschiedlichem Anteil der einzelnen Phasen kaum möglich. Die herkömmliche Tablettierung von Mehrschichttabletten findet auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ebenfalls ihre Grenzen, wenn eine Schicht nur einen geringen Anteil am Gesamtformkörper

aufweisen soll. Unterschreitet man eine bestimmte Schichtdicke, so ist ein Verpressen einer auf dem Rest des Formkörpers haftenden Schicht zunehmend erschwert.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für ein- und mehrphasige Formkörper bereitzustellen, bei dem auch druckempfindliche Inhaltsstoffe in abgegrenzte Regionen eingebracht werden können, wobei die abgegrenzte Region hinsichtlich ihrer Größe in Bezug auf den Gesamtformkörper keinen Beschränkungen unterliegen sollte. Dabei sollte zudem einerseits eine optische Differenzierung zu herkömmlichen Zweischichttabletten erreicht werden, andererseits sollte die Herstellung der Formkörper ohne großen technischen Aufwand auch in Großserie sicher funktionieren, ohne daß die Formkörper Nachteile hinsichtlich der Stabilität aufweisen oder Ungenauigkeiten bei der Dosierung zu befürchten wären.

Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein neuartiges Herstellungsverfahren für Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, das der bisherigen Tablettier- und Extrusionstechnologie hinsichtlich der Schonung der Inhaltsstoffe vor thermischer Belastung, Druck und Scherung überlegen ist, das apparativ weniger aufwendig und verfahrensökonomisch günstiger ist sowie höhere Durchsätze ermöglicht. Zusätzlich sollte das Verfahren ohne großen Aufwand auch zur Herstellung drei- oder mehrphasiger Formkörper einsetzbar sein.

Es wurde nun gefunden, daß sich die druckarme Strangverarbeitung verformbarer, härtbarer Massen zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eignet und dabei die genannten Anforderungsprofile erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, bei dem man (eine) verformbare Masse(n) herstellt und diese mit einem Druck unterhalb von 40 bar Austrittsöffnungen zuleitet und die austretenden Materialstränge auf Formkörperdimensionen abschneidet und aushärten läßt.

Vorzugsweise werden die verformbaren und nach der Verformung aushärtenden Massen den Austrittsöffnungen mit noch niedrigeren Drücken zugeleitet, um druckempfindliche

Inhaltsstoffe zu schonen. Bevorzugte Verfahren sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß man die verformbare(n) Masse(n) den Austrittsöffnungen mit einem Druck unterhalb von 35 bar, vorzugsweise unterhalb von 30 bar, besonders bevorzugt unterhalb von 20 bar und insbesondere unterhalb von 10 bar zuleitet.

Je nach Konfektionierung der verformbaren Massen (siehe unten) und je nach Konfigurierung der verarbeitenden Maschinen können auch noch niedrigere Drücke realisiert werden, bzw. ist eine drucklose Verfahrensweise möglich. Verfahren, bei denen man die verformbare(n) Masse(n) den Austrittsöffnungen mit einem Druck unterhalb von 8,5 bar, vorzugsweise unterhalb von 7,5 bar, besonders bevorzugt unterhalb von 6,5 bar und insbesondere unterhalb von 5 bar zuleitet, sind eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Nachfolgend werden apparatechnische Parameter und verfahrenstechnische Besonderheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben, bevor auf die Inhaltsstoffe und physikalischen Parameter der zu verarbeitenden Massen eingegangen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht die Verarbeitung verformbarer Massen vor, die nach der Formgebung zu kompakten Formkörpern aushärten bzw. erstarren. Im Gegensatz zur Extrusion von Wasch- und Reinigungsmitteln, wo feste, rieselfähige Vorgemische durch hohe Drücke plastifiziert und formgebend verarbeitet werden, wird das erfindungsgemäße Verfahren bei niedrigen Drücken betrieben und geht von verformbaren Massen aus. Diese verformbaren Massen sind nicht teilchenförmig, sondern teigartig bzw. plastisch und härten nach der formgebenden Verarbeitung aus.

Eine im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahrensweise, die verformbaren Massen den Austrittsöffnungen zuzuleiten, besteht darin, sie zwischen zwei Walzen einzuziehen, die gegenläufigen Drehsinn aufweisen. Hierdurch wird die Masse, die sich zwischen den Walzen befindet, in Abhängigkeit von der Breite des Spaltes zwischen den Walzen und von der Walzengeschwindigkeit unter geringem Druck in Richtung der Austrittsöffnungen gefördert. Je nach Anzahl der Walzenpaare und Austrittsöffnungen sowie je nach Ausgestaltung dieser Öffnungen resultieren ein- oder mehrphasige Materialsträn-

ge, die unterschiedliche Formen und/oder Farben aufweisen können. Diese Materialstränge werden in Abschnitte vorbestimmter Länge abgeschnitten und die einzelnen Strangabschnitte zum fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper erhärten gelassen.

Einphasige Formkörper werden dabei vorteilhafterweise hergestellt, indem eine verformbare Masse mit einem Walzenpaar einer Austrittsöffnung zugeleitet wird. Bevorzugte Verfahren sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß eine verformbare Masse zwischen zwei Walzen eingezogen, als Materialstrang aus Austrittsöffnungen ausgetragen, auf die gewünschte Formkörperdimension abgeschnitten und aushärten gelassen wird.

Für die bevorzugten Verfahren geeignete Apparate sind dabei beispielsweise von der Firma Hosokawa Bepex GmbH unter dem Namen „Drehstab-Walzenpresse DP“ erhältlich. Die Austrittsöffnungen solcher Apparate können dabei beispielsweise kreisrund, dreieckig, quadratisch, rechteckig, herzförmig, halbmondförmig usw. ausgestaltet sein. Die erstgenannten Öffnungen bedingen dann zylindrische, prismatische, kubische oder tetragonale, tetragonale oder orthorhombische Formkörper. Die Zeichnungen zeigen in den Figuren 27 sowie 29 bis 42 exemplarisch einige mögliche Ausgestaltungsformen für Austrittsöffnungen.

Es ist ebenfalls möglich, die Materialstränge vor dem Ablängen auf die gewünschten Formkörperdimensionen im formgebend verarbeitbaren Zustand nach Austritt aus den Öffnungen zu drehen. Auf diese Weise entstehen Formkörper mit unregelmäßigen, spiralförmigen Seitenflächen, die besondere optische Reize bieten.

Zweiphasige Formkörper lassen sich in entsprechender Weise mit zwei Walzenpaaren erzeugen. Hierzu bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß zwei unterschiedlich zusammengesetzte, verformbare Massen zwischen zwei Walzenpaaren eingezogen und als gefüllte, hohle oder mehrlagige Materialstränge aus Austrittsöffnungen ausgetragen, auf die gewünschte Formkörperdimension abgeschnitten und aushärten gelassen werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, zwei identisch zusammengesetzte Massen analog zu verarbeiten. Dies dient dann nicht der Wirkstofftrennung oder der Erzielung bestimmter Wasch- und Reinigungseffekte, sondern dem optischen Anreiz. Auch

für solche erfindungsgemäßen Verfahren geeigneten Apparate sind von der Firma Hosokava Bepex GmbH unter dem Namen „Doppel-Drehstab-Walzenpresse DDP“ erhältlich. Die Austrittsöffnungen solcher Apparate können dabei nebeneinander oder ineinander angeordnet sein, wodurch sich mehrlagige oder mehrphasige Formkörper ergeben. Die Abbildungen 15 bis 26 und 28 zeigen exemplarisch einige Querschnitte von Austrittsöffnungen für unterschiedliche Massen. In den Figuren 15, 16, 17, 19, 21, 23 und 25 resultieren Stränge und Formkörper, in denen ein Teil abgesehen von den Schnittflächen vom anderen Teil völlig umschlossen ist. Die anderen genannten Figuren zeigen Stränge bzw. Formkörper, in denen der eine Teil an oder nur teilweise in den anderen Teil eingebettet ist. Auch hier ist wiederum eine Drehung der Materialstränge vor dem Ablängen zur Erzielung besonderer optischer Effekte möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch problemlos zur Herstellung dreiphasiger Formkörper nutzen. Völlig analog zu den bisherigen Ausführungen werden solche erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt, indem drei unterschiedlich zusammengesetzte, plastisch verformbare Massen zwischen drei Walzenpaaren eingezogen und als ein-, zwei- oder dreifach gefüllte, hohle, zwei- oder dreilagige Materialstränge aus Austrittsöffnungen ausgetragen, auf die gewünschte Formkörperdimension abgeschnitten und aushärten gelassen werden.

Selbstverständlich ist es auch hier möglich, zwei oder gar drei identisch zusammengesetzte Massen analog zu verarbeiten. Dies dient dann wiederum nicht (nur) der Wirkstofftrennung oder der Erzielung bestimmter Wasch- und Reinigungseffekte, sondern dem optischen Anreiz. Auch für die Herstellung dreiphasiger Formkörper geeignete Apparate sind von der Firma Hosokava Bepex GmbH unter dem Namen „Dreifach-Drehstab-Walzenpresse DP/3“ erhältlich. Die Austrittsöffnungen solcher Apparate können dabei nebeneinander oder ineinander angeordnet sein, wodurch sich mehrlagige oder mehrphasige Formkörper ergeben. Die Abbildungen 1 bis 14 zeigen exemplarisch einige Querschnitte von Austrittsöffnungen für unterschiedliche Massen. Auch hier ist wiederum eine Drehung der Materialstränge vor dem Ablängen zur Erzielung besonderer optischer Effekte möglich.

Die Möglichkeiten, mehrere Materialstränge auf-, neben- über- unter- oder ineinander aus den Apparaten auszutragen, sind dabei unbegrenzt, so daß sich auch vier- oder mehrphasige Formkörper auf einfache Weise herstellen lassen. Da die Apparate und die zugehörigen Düsensysteme einfach und robust konstruiert sind, ist ein Wechsel der Produktform und die Anpassung an unterschiedliche Markterfordernisse schnell und unkompliziert möglich. Auch durch die geeignete Behandlung der Materialstränge vor dem Schneiden lassen sich Formänderungen an den entstehenden Formkörpern problemlos hervorrufen. Werden beispielsweise gemäß Figur 1 aus drei Austrittsöffnungen mit rundem Querschnitt drei Materialstränge aneinander ausgetragen, so ergeben sich nach dem Ablängen Formkörper, die die Gestalt dreier gestapelter Zylinder aufweisen. Durch einfache Drehung der drei Materialstränge um ihre Längsachse vor dem Ablängen erhält man Wasch- und Reinigungsmittelformkörper; die die Form von ineinandergedrehten Segmenten haben und an Tauwerk oder Zöpfe erinnern. Die Flexibilität der erfindungsgemäßen Verfahren hinsichtlich des Wechsels von Formen und ästhetischer Ausgestaltung liegt damit weit über der bislang bekannten Verfahren.

Bei der Herstellung mehrphasiger Formkörper kann das Verhältnis der Phasen untereinander frei gewählt werden, wobei es aus ästhetischen Gesichtspunkten vorteilhaft sein kann, wenn eine Phase mindestens $1/100$, vorzugsweise mindestens $1/20$ und insbesondere mindestens $1/10$ des Volumens oder des Gewichts der anderen Phase(n) ausmacht. In bevorzugten Verfahrensendprodukten liegt das Gewichtsverhältnis der Massen zueinander im Bereich von $1:1$ bis $1:100$, vorzugsweise von $1:2$ bis $1:75$ und insbesondere von $1:2,5$ bis $1:30$ (Zweiphasenformkörper) bzw. im Bereich von $1:1.1$ bis $1:100:100$, vorzugsweise von $1:1.2$ bis $1:75:75$ und insbesondere von $1:1.2,5$ bis $1:30:30$ (Dreiphasenformkörper). Das Verhältnis der Oberflächen der einzelnen Formkörperphasen liegt vorzugsweise in ähnlichen Bereichen.

Je nach Konfektionierung der verformbaren Massen (siehe unten), d.h. in Abhängigkeit von den Inhaltsstoffen und den physikalischen Parametern der zu verarbeitenden Massen lassen sich unterschiedlich hohe Durchsätze erzielen, die zudem von der Größe der Austrittsöffnungen abhängen. Es ist dabei bevorzugt, bestimmte Austrittsgeschwindigkeiten für die Materialstränge einzuhalten. In bevorzugten Verfahren werden die Materialstränge

mit einer Geschwindigkeit von 0,2 m/min bis 30 m/min, vorzugsweise zwischen 0,25 m/min bis 20 m/min, besonders bevorzugt von 0,5 m/min bis 15 m/min und insbesondere von 1 m/min bis 10 m/min aus den Austrittsöffnungen ausgetragen.

Prinzipiell ist das erfindungsgemäße Verfahren hinsichtlich Form und Größe der Austrittsöffnungen nicht limitiert. Im Hinblick auf die zu fertigenden Produkte und ihre Größe bzw. Masse, die bei solchen Produkten üblicherweise im Bereich von 5 bis 500 g, vorzugsweise von 10 bis 250 g, besonders bevorzugt von 15 bis 100 g und insbesondere zwischen 20 und 50 g liegt, sind Verfahren bevorzugt, bei denen die Austrittsöffnungen Öffnungsflächen von 50 mm² bis 2500 mm², vorzugsweise von 100 mm² bis 2000 mm², besonders bevorzugt von 200 mm² bis 1500 mm² und insbesondere von 300 mm² bis 1000 mm² unter besonderer Bevorzugung von 350 mm² bis 750 mm², aufweisen.

Diese Werte können aber für einzelne Austrittsöffnungen unterschritten werden, beispielsweise wenn eine Austrittsöffnung dazu dient, einen dünnen „Schlauch“ über einen anderen Strang zu legen, damit dieser hierdurch quasi gecoatet wird. Solche Strangquerschnitte sind beispielsweise in den Figuren 15, 17, 21 und 23 skizziert, wobei der jeweils äußere Teil durchaus dünner sein kann. Im fertigen Formkörper liegen dann Stränge vor, die mit Ausnahme der Stirnflächen (Schnittflächen) beschichtet sind, woraus Effekte bezüglich der verzögerten oder beschleunigten Freisetzung erzielt werden können. Mit Ausnahme solcher Coatingstränge sind aber Verfahren bevorzugt, bei denen die Dicke mindestens eines der aus den Austrittsöffnungen austretenden Materialstränge mindestens 5 mm, vorzugsweise mindestens 7,5 mm und insbesondere mindestens 10 mm beträgt.

Das Ablängen der aus den Austrittsöffnungen austretenden Materialstränge kann nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik erfolgen, beispielsweise durch rotierende Messer, senkbare Schneiden oder Drähte usw.. Die Masse der fertigen Formkörper richtet sich dabei einerseits nach der Größe der Austrittsöffnungen, andererseits nach der Länge der Abschnitte. Sollen herkömmliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper für übliche Einsatzzwecke wie beispielsweise Waschmittletabletten oder Reinigungsmittletabletten für das maschinelle Geschirrspülen bereitgestellt werden, sind Verfahren bevorzugt, bei denen die aus den Austrittsöffnungen austretenden Materialstränge auf eine

Länge von 10 bis 100 mm, vorzugsweise von 12,5 bis 75 mm, besonders bevorzugt von 15 bis 60 mm und insbesondere von 20 bis 50 mm, abgeschnitten werden.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung oder dem gewünschten Verwendungszweck können die genannten Grenzen allerdings auch über- oder unterschritten werden. So ist es beispielsweise möglich, nach Aushärtung schlechter lösliche Massen zu verarbeiten und diese auf Längen von 100 bis 1000 mm, vorzugsweise von 120 bis 750 mm und insbesondere von 150 bis 500 mm abzuschneiden. Die auf diese Weise erhaltenen ausgehärteten „Stäbe“ können dann als Depotblöcke in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen eingebracht werden, wo sich pro Wasch- oder Spülgang ein definierter Teil des Blocks löst, während der Rest für den nächsten Reinigungsgang in der Maschine oder deren Dosiersystem verbleibt.

Nach dem Ablängen auf die gewünschten Formkörperdimensionen werden die Strangabschnitte aushärten gelassen. Je nach Zusammensetzung der Massen erfolgt die Härtung auf unterschiedliche Weise (siehe unten), so daß die Härtung gegebenenfalls durch geeignete Maßnahmen unterstützt oder beschleunigt werden kann. So ist es beispielsweise möglich, eine Reaktivhärtung durch Aufdüsen von Aktivatoren oberflächlich zu initiieren oder zu beschleunigen. Auch die Bestrahlung mit radioaktiven Strahlen kann bei strahlenhärtenden Massen genutzt werden, ebenso wie UV-Strahlung für UV-aktive Massen. In bevorzugten Verfahren erfolgt die Härtung durch innere und äußere Trocknung und/oder Abkühlung, so daß bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß die Aushärtung der auf Formkörperdimensionen abgeschnittenen Materialstränge durch oberflächliche Trocknung und/oder Abkühlung, insbesondere durch Anblasen mit Kaltluft, unterstützt wird.

Nach der Darstellung der apparatechnischen bevorzugten Ausführungsformen folgt nun eine Beschreibung der zu verarbeitenden verformbaren und aushärtenden Massen. Hierbei wird sowohl auf die Zusammensetzung und physikalische Parameter eingegangen als auch mögliche Aushärtungsmechanismen beschrieben.

Die Aushärtung der verformbaren Masse(n) kann durch unterschiedliche Mechanismen erfolgen, wobei die zeitlich verzögerte Wasserbindung, die Kühlung unter den Schmelzpunkt, die Verdampfung von Lösungsmitteln, die Kristallisation, durch chemische Reaktion(en), insbesondere Polymerisation sowie die Änderung der rheologischen Eigenschaften z.B. durch veränderte Scherung der Masse(n) als wichtigste Härtungsmechanismen neben der bereits genannten Strahlenthärtung durch UV-, Alpha- Beta- oder Gammastrahlen zu nennen sind.

In allen Fällen wird eine verformbare, vorzugsweise plastische, Masse hergestellt, die ohne große Drücke formgebend verarbeitet werden kann. Nach der formgebenden Verarbeitung erfolgt dann die Härtung durch geeignete Initiierung oder Abwarten eines bestimmten Zeitraums. Werden Massen verarbeitet, die ohne weitere Initiierung selbsthärtende Eigenschaften aufweisen, so ist dies bei der Verarbeitung zu berücksichtigen, um Aushärtungen während der formgebenden Verarbeitung und damit Blockaden und Störungen der Verfahrensabläufe zu vermeiden.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch zeitlich verzögerte Wasserbindung.

Die zeitlich verzögerte Wasserbindung in den erfindungsgemäß verarbeiteten Massen kann dabei ihrerseits auf unterschiedliche Weise realisiert werden. Es bieten sich hier beispielsweise Massen an, die hydratisierbare, wasserfreie Rohstoffe oder Rohstoffe in niedrigen Hydratationsstufen, die in stabile höhere Hydrate übergehen können, sowie Wasser enthalten. Die Bildung der Hydrate, die nicht spontan erfolgt, führt dann zur Bindung von freiem Wasser, was seinerseits zu einer Aushärtung der Massen führt. Eine formgebende Verarbeitung mit niedrigen Drücken ist danach nicht mehr möglich, und es liegen handhabungsstabile Formkörper vor, die gegebenenfalls weiterbehandelt und/oder verpackt werden können.

Die zeitlich versetzte Wasserbindung kann beispielsweise auch dadurch erfolgen, das man hydratwasserhaltige Salze, die sich bei Temperaturerhöhung in ihrem eigenen Kristallwasser lösen, in die Massen einarbeitet. Sinkt die Temperatur später, so wird das Kri-

stallwasser wieder gebunden, was zu einem Verlust der formgebenden Verarbeitbarkeit mit einfachen Mitteln und zu einer Erstarrung der Massen führt.

Auch die Quellung natürlich oder synthetischer Polymere als zeitlich verzögerter Wasserbindungsmechanismus ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nutzbar. Hier können Mischungen aus ungequollenem Polymer und geeignetem Quellmittel, z.B. Wasser, Diole, Glycerin usw., in die Massen eingearbeitet werden, wobei eine Quellung und Aushärtung nach der Formgebung erfolgt.

Der wichtigste Mechanismus der Aushärtung durch zeitlich verzögerte Wasserbindung ist der Einsatz einer Kombination aus Wasser und wasserfreien bzw. -armen Rohstoffen, die langsam hydratisieren. Hierzu bieten sich insbesondere Substanzen an, die im Wasch- oder Reinigungsprozeß zur Reinigungsleistung beitragen. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte Inhaltsstoffe der verformbaren Massen sind dabei beispielsweise Phosphate, Carbonate, Silikate und Zeolithe.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die entstehenden Hydratformen niedrige Schmelzpunkte aufweisen, da auf diese Weise eine Kombination der Aushärtungsmechanismen durch innere Trocknung und Abkühlung erreicht wird. Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 85 Gew.-% und insbesondere 25 bis 80 Gew.-% wasserfreier Stoffe enthalten, welche durch Hydratisierung in eine Hydratform mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 120°C, vorzugsweise unterhalb von 100°C und insbesondere unterhalb von 80°C übergehen.

Die verformbaren Eigenschaften der Massen können dabei durch Zusatz von Plastifizierungsmitteln wie Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Wachsen, Paraffinen, nichtionischen Tensiden usw. beeinflusst werden. Nähere Angaben zu den genannten Substanzklassen finden sich weiter unten.

Bevorzugt in die verformbaren Massen einzuarbeitende Rohstoffe stammen aus der Gruppe der Phosphate, wobei Alkalimetallphosphate besonders bevorzugt sind. Diese

Stoffe werden bei der Herstellung der Massen in wasserfreier oder -armer Form eingesetzt und die gewünschten plastischen Eigenschaften der Massen mit Wasser sowie optionalen Plastifizierungsmitteln eingestellt. Nach der formgebenden Verarbeitung erfolgt dann die Aushärtung der ausgeformten und abgelängten Stränge durch Hydratation der Phosphate.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator her-

gestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

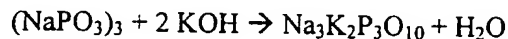
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73-76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815-1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Ge-

brauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung ($> 23\% \text{P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese Phosphate sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

In bevorzugten Verfahren enthalten die verformbare(n) Masse(n) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtri-

phosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse.

Werden Phosphate als einzige hydratisierbare Stoffe in den Massen eingesetzt, so sollte die Menge an zugesetztem Wasser deren Wasserbindevermögen nicht überschreiten, um den Gehalt der Formkörper an freiem Wasser gering zu halten. Insgesamt haben sich zur Einhaltung der vorstehend genannten Grenzwerte Verfahren als bevorzugt herausgestellt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Phosphat(en) zu Wasser in der verformbaren Masse kleiner 1 : 0,3, vorzugsweise kleiner 1 : 0,25 und insbesondere kleiner 1 : 0,2 ist.

Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu Phosphaten in den verformbaren Massen enthalten sein können, sind Carbonate und/oder Hydrogencarbonate, wobei die Alkalimetallsalze und darunter besonders die Kalium- und/oder Natriumsalze bevorzugt sind. In bevorzugten Verfahren enthalten die verformbare(n) Masse(n) Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse.

Auch hierbei gilt bezüglich des Wassergehalts der Massen das Vorstehend Gesagte. Es haben sich dabei insbesondere Verfahren als bevorzugt herausgestellt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en) zu Wasser in der verformbaren Masse kleiner 1 : 0,2, vorzugsweise kleiner 1 : 0,15 und insbesondere kleiner 1 : 0,1 ist.

Weitere Inhaltsstoffe, die anstelle von oder zusätzlich zu den genannten Phosphaten und/oder Carbonaten/Hydrogencarbonaten in den verformbaren Massen enthalten sein können, sind Silikate, wobei die Alkalimetallsilikate und darunter besonders die amorphen und/oder kristallinen Kalium- und/oder Natriumdisilikate bevorzugt sind.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis

4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

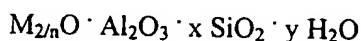
Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Verfahren enthalten die verformbare(n) Masse(n) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15

bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthalten.

Auch hierbei gilt bezüglich des Wassergehalts der Massen das Vorstehend Gesagte. Es haben sich dabei insbesondere Verfahren als bevorzugt herausgestellt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Silikat(en) zu Wasser in der verformbaren Masse kleiner 1 : 0,25, vorzugsweise kleiner 1 : 0,2 und insbesondere kleiner 1 : 0,15 ist.

Ebenfalls als wichtige Komponente in den erfindungsgemäß zu verarbeitenden Massen geeignet sind Stoffe aus der Gruppe der Zeolithe. Insbesondere bei der Herstellung von Waschmitteltabletten stellen diese Substanzen bevorzugte Gerüststoffe dar. Zeolithe weisen die allgemeine Formel



auf, in der M ein Kation der Wertigkeit n ist, x für Werte steht, die größer oder gleich 2 sind und y Werte zwischen 0 und 20 annehmen kann. Die Zeolithstrukturen bilden sich durch Verknüpfung von AlO_4 -Tetraedern mit SiO_4 -Tetraedern, wobei dieses Netzwerk von Kationen und Wassermolekülen besetzt ist. Die Kationen in diesen Strukturen sind relativ mobil und können in unterschiedlichen Graden durch andere Kationen ausgetauscht sein. Das interkristalline „zeolithische“ Wasser kann je nach Zeolithtyp kontinuierlich und reversibel abgegeben werden, während bei einigen Zeolithtypen auch strukturelle Änderungen mit der Wasserabgabe bzw. -aufnahme einhergehen.

In den strukturellen Untereinheiten bilden die „primären Bindungseinheiten“ (AlO_4 -Tetraeder und SiO_4 -Tetraeder) sogenannte „sekundäre Bindungseinheiten“, die die Form ein- oder mehrfacher Ringe besitzen. So treten in verschiedenen Zeolithen beispielsweise 4-, 6- und 8-gliedrige Ringe auf (als S4R, S6R und S8R bezeichnet), andere Typen werden über vier- und sechsgliedrige Doppelringprismen verbunden (häufigste Typen: D4R als viereckiges bzw. D6R als sechseckiges Prisma). Diese „sekundären Untereinheiten“ verbinden unterschiedliche Polyhedra, die mit griechischen Buchstaben bezeichnet werden. Am verbreitetsten ist hierbei ein Vielflächner, der aus sechs Quadraten und acht

gleichseitigen Sechsecken aufgebaut ist und der als „ β “ bezeichnet wird. Mit diesen Baueinheiten lassen sich mannigfaltige unterschiedliche Zeolithe realisieren. Bislang sind 34 natürliche Zeolith-Mineralien sowie ungefähr 100 synthetische Zeolithe bekannt.

Der bekannteste Zeolith, Zeolith 4 A, stellt eine kubische Zusammenstellung von β -Käfigen dar, die durch D4R-Untereinheiten verknüpft sind. Er gehört der Zeolith-Strukturgruppe 3 an und sein dreidimensionales Netzwerk weist Poren von 2,2 Å und 4,2 Å Größe auf, die Formeleinheit in der Elementarzelle läßt sich mit $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ beschreiben.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Zeolithe vom Faujasit-Typ eingesetzt. Zusammen mit den Zeolithen X und Y gehört das Mineral Faujasit zu den Faujasit-Typen innerhalb der Zeolith-Strukturgruppe 4, die durch die Doppelsechtring-Untereinheit D6R gekennzeichnet ist (Vergleiche Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seite 92). Zur Zeolith-Strukturgruppe 4 zählen neben den genannten Faujasit-Typen noch die Mineralien Chabazit und Gmelinit sowie die synthetischen Zeolithe R (Chabazit-Typ), S (Gmelinit-Typ), L und ZK-5. Die beiden letztgenannten synthetischen Zeolithe haben keine mineralischen Analoga.

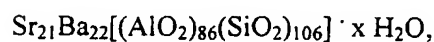
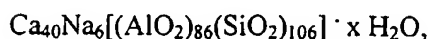
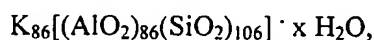
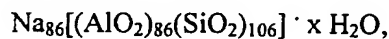
Zeolithe vom Faujasit-Typ sind aus β -Käfigen aufgebaut, die tetrahedral über D6R-Untereinheiten verknüpft sind, wobei die β -Käfige ähnlich den Kohlenstoffatomen im Diamanten angeordnet sind. Das dreidimensionale Netzwerk der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ weist Poren von 2,2 und 7,4 Å auf, die Elementarzelle enthält darüber hinaus 8 Kavitäten mit ca. 13 Å Durchmesser und läßt sich durch die Formel $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ beschreiben. Das Netzwerk des Zeolith X enthält dabei ein Hohlraumvolumen von ungefähr 50%, bezogen auf den dehydrierten Kristall, was den größten Leerraum aller bekannten Zeolithe darstellt (Zeolith Y: ca. 48% Hohlraumvolumen. Faujasit: ca. 47% Hohlraumvolumen). (Alle Daten aus: Donald W. Breck: „Zeolite Molecular Sieves“, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1974, Seiten 145, 176, 177).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff „Zeolith vom Faujasit-Typ“ alle drei Zeolithe, die die Faujasit-Untergruppe der Zeolith-Strukturgruppe 4 bilden. Neben dem Zeolith X sind erfindungsgemäß also auch Zeolith Y und Faujasit sowie Mischungen dieser Verbindungen erfindungsgemäß einsetzbar, wobei der reine Zeolith X bevorzugt ist.

Auch Mischungen oder Cokristallisate von Zeolithen des Faujasit-Typs mit anderen Zeolithen, die nicht zwingend der Zeolith-Strukturgruppe 4 angehören müssen, sind erfindungsgemäß einsetzbar, wobei die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders deutlich zu Tage treten, wenn mindestens 50 Gew.-% des Abpuderungsmittels aus einem Zeolithen vom Faujasit-Typ bestehen. Denkbar ist beispielsweise auch, daß man die minimale Menge eines Zeoliths vom Faujasit-Typ (0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers) einsetzt und als restliches Abpuderungsmittel herkömmlichen Zeolith A verwendet. Bevorzugt ist aber in jedem Fall, daß das Abpuderungsmittel ausschließlich aus einem oder mehreren Zeolithen vom Faujasit-Typ besteht, wobei Zeolith X wiederum bevorzugt ist.

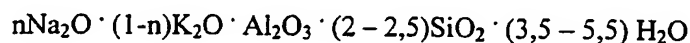
Die Aluminiumsilikate, die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt werden, sind kommerziell erhältlich, und die Methoden zu ihrer Darstellung sind in Standardmonographien beschrieben.

Beispiele für kommerziell erhältliche Zeolithe vom X-Typ können durch die folgenden Formeln beschrieben werden:



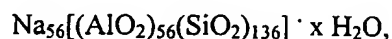
in denen x Werte zwischen 0 und 276 annehmen kann und die Porengrößen von 8,0 bis 8,4 Å aufweisen.

Kommerziell erhältlich und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann.

Auch Zeolithe vom Y-Typ sind kommerziell erhältlich und lassen sich beispielsweise durch die Formeln



in denen x für Zahlen zwischen 0 und 276 steht und die Porengrößen von 8,0 Å aufweisen, beschreiben.

Bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) Zeolith(e), vorzugsweise Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X und Mischungen aus diesen, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthalten.

Die Teilchengrößen der bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe vom Faujasit-Typ liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis zu 100 µm, vorzugsweise zwischen 0,5 und 50 µm und insbesondere zwischen 1 und 30 µm, jeweils mit Standard-Teilchengrößenbestimmungsmethoden gemessen.

Es ist dabei generell bevorzugt, in den erfindungsgemäß zu verarbeitenden Massen feinteilige Feststoffe einzusetzen, unabhängig davon, ob es sich dabei um die genannten Zeolithe oder andere Gerüststoffe oder Bleichmittel, Bleichaktivatoren oder andere Feststoffe handelt. Ganz allgemein sind Verfahrensvarianten bevorzugt, bei denen die mittlere Partikelgröße der in der/den verformbaren Masse(n) eingesetzten Feststoffe unter 400 μm , vorzugsweise unter 300 μm und insbesondere unter 200 μm liegt.

Die mittlere Partikelgröße stellt dabei das arithmetische Mittel aus den einzelnen Teilchengrößen dar, die noch schwanken können. Besonders bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% der in der/den verformbaren Masse(n) eingesetzten Feststoffe Teilchengrößen oberhalb 1000 μm aufweisen. Der obere Teilchengrößenbereich läßt sich noch weiter einengen, so daß besonders bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der in der/den verformbaren Masse(n) eingesetzten Feststoffe Teilchengrößen oberhalb 800 μm aufweisen.

Generell sind aber noch engere Teilchengrößenverteilungen bevorzugt, bei denen die Schwankungsbreite um die mittlere Teilchengröße maximal 50%, vorzugsweise maximal 40% und insbesondere maximal 30% der mittleren Teilchengröße beträgt, die Teilchengrößen also minimal das 0,7- und maximal das 1,3-fache der mittleren Teilchengröße ausmachen.

Vorstehend wurde das Gewichtsverhältnis von Wasser zu bestimmten Inhaltsstoffen in erfindungsgemäß bevorzugt zu verarbeitenden Massen angegeben. Nach der Verarbeitung wird dieses Wasser vorzugsweise in Form von Hydratwasser gebunden, so daß die Verfahrensendprodukte vorzugsweise einen deutlich niedrigeren Gehalt an freiem Wasser aufweisen. Bevorzugte Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dabei im wesentlichen wasserfrei, d.h. in einem Zustand, bei dem der Gehalt an flüssigem, d.h. nicht in Form von Hydratwasser und/oder Konstitutionswasser vorliegendem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere sogar unter 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Formkörper, liegt. Dementsprechend sind erfindungsgemäße Ver-

fahren bevorzugt, bei denen die Formkörper weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% freies Wasser enthalten. Wasser kann dementsprechend im wesentlichen nur in chemisch und/oder physikalisch gebundener Form bzw. als Bestandteil der als Feststoff vorliegenden Rohstoffe bzw. Compounds, aber nicht als Flüssigkeit, Lösung oder Dispersion in den Endprodukten des erfindungsgemäßen Verfahrens vorliegen. Vorteilhafterweise weisen die Formkörper am Ende des erfindungsgemäßen Herstellungsprozesses insgesamt einen Wassergehalt von nicht mehr als 15 Gew.-% auf, wobei dieses Wasser also nicht in flüssiger freier Form, sondern chemisch und/oder physikalisch gebunden vorliegt, und es insbesondere bevorzugt ist, daß der Gehalt an nicht an Zeolith und/oder an Silikaten gebundenem Wasser im festen Vorgemisch nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 7 Gew.-% beträgt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Verfahrensendprodukte besitzen nicht nur einen äußerst geringen Anteil an freiem Wasser, sondern sind vorzugsweise selbst noch in der Lage, weiteres freies Wasser zu binden. In bevorzugten Verfahren beträgt der Wassergehalt der Formkörper 50 bis 100 % des berechneten Wasserbindevermögens beträgt.

Das Wasserbindevermögen ist die Fähigkeit einer Substanz (hier: des Verfahrensendprodukts), Wasser in chemisch stabiler Form aufzunehmen und gibt letztlich an, wieviel Wasser in Form von stabilen Hydraten von einer Substanz bzw. einem Formkörper gebunden werden kann. Der dimensionslose Wert des Wasserbindevermögens (WBV) errechnet sich dabei aus:

$$WBV = \frac{n \cdot 18}{M},$$

wobei n die Zahl der Wassermoleküle im entsprechenden Hydrat der Substanz und M die Molmasse der nicht hydratisierten Substanz ist. Damit ergibt sich beispielsweise für das Wasserbindevermögen von wasserfreiem Natriumcarbonat (Bildung von Natriumcarbonat-Monohydrat) ein Wert von

$$WBV = \frac{1 \cdot 18}{2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16} = 0,17.$$

Der Wert WBV kann dabei für alle hydratbildenden Substanzen, die in den erfindungsgemäß zu verarbeitenden Massen eingesetzt werden, berechnet werden. Über die prozentualen Anteile dieser Substanzen ergibt sich dann das Gesamt-Wasserbindevermögen der Rezeptur. In bevorzugten Verfahrensendprodukten beträgt der Wassergehalt dann zwischen 50 und 100% dieses berechneten Wertes.

Neben dem Wassergehalt der Verfahrensendprodukte und dem Verhältnis von Wasser zu bestimmten Rohstoffen können auch Angaben über den absoluten Wassergehalt der erfindungsgemäß zu verarbeitenden Massen gemacht werden. In besonders bevorzugten Verfahren weist/weisen die verformbare(n) Masse(n) bei der Verarbeitung einen Wassergehalt von 2,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, auf.

Ein weiterer Mechanismus zur Aushärtung der im erfindungsgemäßen Verfahren verarbeiteten Massen liegt in der Abkühlung bei der Verarbeitung der Massen oberhalb ihres Erweichungspunktes. Verfahren, bei denen die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch Kühlung unter den Schmelzpunkt erfolgt, sind demnach bevorzugt.

Unter Temperatureinwirkung erweichbare Massen lassen sich einfach konfektionieren, indem die gewünschten weiteren Inhaltsstoffe mit einem schmelz- oder erweichbaren Stoff vermischt und die Mischung auf Temperaturen im Erweichungsbereich dieses Stoffes erwärmt und bei diesen Temperaturen formgebend verarbeitet wird. Besonders bevorzugt werden hierbei als schmelz- oder erweichbare Substanzen Wachse, Paraffine, Polyalkylenglycole usw. eingesetzt. Diese werden nachfolgend beschrieben.

Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen sollten einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die übrigen

Inhaltsstoffe der zu verarbeitenden Massen keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen handhabbaren Formkörper bereitzustellen. In erfindungsgemäß bevorzugten Massen weisen die schmelz- oder erweichbaren Substanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die schmelz- oder erweichbaren Substanzen keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen. Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

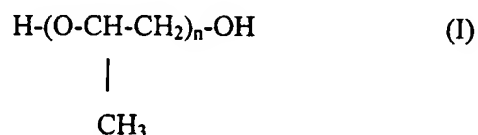
Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als schmelz- oder erweichbaren Substanzen für die durch Abkühlung aushärtenden Massen einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETL P (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Besonders bevorzugte schmelz- oder erweichbaren Substanzen in den zu verarbeitenden Massen sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind. Auch entsprechende Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die die plastisch verformbare(n) Masse(n) mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält/enthalten, sind bevorzugt.

Hierbei sind erfindungsgemäß zu verarbeitende Massen besonders bevorzugt, die als einzige schmelz- oder erweichbaren Substanzen Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel I



genügen, wobei n Werte zwischen 10 und 2000 annehmen kann. Bevorzugte PPG weisen Molmassen zwischen 1000 und 10.000, entsprechend Werten von n zwischen 17 und ca. 170, auf.

Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel II



genügen, wobei n Werte zwischen 20 und ca. 1000 annehmen kann. Die vorstehend genannten bevorzugten Molekulargewichtsbereiche entsprechen dabei bevorzugten Bereichen des Wertes n in Formel IV von ca. 30 bis ca. 820 (genau: von 34 bis 818), besonders

bevorzugt von ca. 40 bis ca. 150 (genau: von 45 bis 136) und insbesondere von ca. 70 bis ca. 120 (genau: von 68 bis 113).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß zu verarbeitenden Massen im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen schmelz- oder erweichbaren Substanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte (bezogen auf die Gesamtmenge schmelz- oder erweichbarer Substanzen) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten schmelz- oder erweichbaren Substanzen mindestens einer Masse ausschließlich aus Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Bevorzugt zu verarbeitende Massen enthalten als schmelz- oder erweichbaren Substanzen mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C, wobei be-

vorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß die verformbare(n) Masse(n) ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthält/enthalten.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Verfahrensendprodukte gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Formkörper oder Formkörperbereiche führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen können neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte das die schmelz- oder erweichbaren Substanzen bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Masse und der daraus gebildete Formkörper bzw. Formkörperbestandteil wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang und läßt sich besonders vorteilhaft anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55 °C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus den Klarspülerpartikeln erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70 °C) freigesetzt wird.

Bevorzugte erfindungsgemäß zu verarbeitende Massen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als schmelz- oder erweichbaren Substanzen ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75 °C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Masse, enthalten.

Ein weiterer Mechanismus, nach dem die Aushärtung der Massen erfolgen kann, ist die Verdampfung von Lösungsmitteln. Hierzu können Lösungen oder Dispersionen der gewünschten Inhaltsstoffe in einem oder mehreren geeigneten, leichtflüchtigen Lösungsmittel hergestellt werden, die nach dem formgebenden Verarbeitungsschritt diese(s) Lösungsmittel abgeben und dabei aushärten. Als Lösungsmittel bieten sich beispielsweise niedere Alkanole, Aldehyde, Ether, Ester usw. an, deren Auswahl je nach weiterer Zusammensetzung der zu verarbeitenden Massen vorgenommen wird. Besonders geeignete Lösungsmittel für solche Verfahren, bei denen die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch Verdampfung von Lösungsmitteln erfolgt, sind Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol sowie die Essigsäureester der vorstehend genannten Alkohole, insbesondere Essigsäureethylester.

Die Verdampfung der genannten Lösungsmittel kann durch sich der Formgebung und Ablängung anschließende Erwärmung, oder durch Luftbewegung beschleunigt werden. Auch Kombinationen der genannten Maßnahmen sind hierzu geeignet, beispielsweise das Anblasen der abgelängten Formkörper mit Warm- oder Heißluft.

Ein weiterer Mechanismus, der der Erhärtung der formgebend verarbeiteten und abgelängten Massen zugrunde liegen kann, ist die Kristallisation. Verfahren, bei denen die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch Kristallisation erfolgt, sind ebenfalls bevorzugt.

Die Kristallisation als der Aushärtung zugrundeliegender Mechanismus kann genutzt werden, indem beispielsweise Schmelzen kristalliner Substanzen als Grundlage einer oder mehrerer formgebend verarbeitbarer Massen dienen. Nach der Verarbeitung gehen solche Systeme in einen höheren Ordnungszustand über, der wiederum zur Aushärtung des gesamten gebildeten Formkörpers führt. Die Kristallisation kann aber auch durch Auskristallisieren aus übersättigter Lösung erfolgen. Übersättigung ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung für einen metastabilen Zustand, in dem in einem abgeschlossenen System mehr von einem Stoff vorhanden ist, als zur Sättigung erforderlich ist. Eine beispielsweise durch Unterkühlung erhaltene übersättigte Lösung enthält demnach mehr gelösten Stoff, als sie im thermischen Gleichgewicht enthalten dürfte. Der Überschuß an gelöster Substanz kann durch Impfen mit Keimen oder Staubteilchen oder durch Erschütterung des Systems zur augenblicklichen Kristallisation gebracht werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff "übersättigt" immer auf eine Temperatur von 20°C. Lösen sich in einem bestimmten Lösungsmittel bei einer Temperatur von 20 °C von einem Stoff x Gramm im Liter, so ist die Lösung im Rahmen der vorliegenden Erfindung als "übersättigt" zu bezeichnen, wenn sie (x + y) Gramm des Stoffes im Liter enthält, wobei $y > 0$ gilt. So sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Lösungen als "übersättigt" zu bezeichnen, die mit einer erhöhten Temperatur als Grundlage einer zu verarbeitenden Masse dienen und bei dieser Temperatur verarbeitet werden, bei der sich mehr an gelöstem Stoff in der Lösung befindet, als sich bei 20 °C in derselben Menge Lösungsmittel lösen würde.

Unter dem Begriff "Löslichkeit" versteht die vorliegende Erfindung die maximale Menge eines Stoffes, die das Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann, d.h. den Anteil des gelösten Stoffes in einer bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösung. Enthält eine Lösung mehr gelösten Stoff, als sie bei einer gegebenen Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht enthalten dürfte (z.B. bei Unterkühlung), so nennt man sie übersättigt. Durch Impfen mit Keimen läßt sich bewirken, daß der Überschuß als Bodenkörper der nun nur noch gesättigten Lösung ausfällt. Eine in Bezug auf eine Substanz gesättigte Lösung vermag aber noch andere Stoffe aufzulösen (z.B. kann man in einer gesättigten Kochsalz-Lösung noch Zucker auflösen).

Der Zustand der Übersättigung läßt sich, wie vorstehend beschrieben, durch langsames Abkühlen bzw. durch Unterkühlung einer Lösung erreichen, solange der gelöste Stoff im Lösungsmittel bei höheren Temperaturen besser löslich ist. Andere Möglichkeiten, zu übersättigten Lösungen zu gelangen, sind beispielsweise das Vereinigen zweier Lösungen, deren Inhaltsstoffe zu einem anderen Stoff reagieren, welcher nicht sofort ausfällt (verhinderte bzw. verzögerte Fällungsreaktionen). Der letztgenannte Mechanismus ist als Grundlage der Bildung von erfindungsgemäß zu verarbeitenden Massen besonders geeignet.

Prinzipiell ist der Zustand der Übersättigung bei jeder Art von Lösung erreichbar, wenngleich die Anwendung des in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Prinzips wie bereits erwähnt bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln Anwendung findet. Demzufolge sind einige Systeme, die prinzipiell zur Bildung übersättigter Lösungen neigen, erfindungsgemäß weniger gut einsetzbar, da die zugrundeliegenden Stoffsysteme ökologisch, toxikologisch oder aus ökonomischen Gründen nicht eingesetzt werden können. Neben nichtionischen Tensiden oder gängigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln sind daher erfindungsgemäße Verfahren mit dem zuletzt genannten Aushärtungsmechanismus besonders bevorzugt, bei denen als Grundlage mindestens einer zu verarbeitenden Masse eine übersättigte wäßrige Lösung eingesetzt wird.

Wie bereits vorstehend erwähnt, bezieht sich der Zustand der Übersättigung im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf die gesättigte Lösung bei 20 °C. Durch den Einsatz von Lösungen, die eine Temperatur oberhalb von 20 °C aufweisen, kann der Zustand der Übersättigung leicht erreicht werden. Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die durch Kristallisation aushärtende Masse bei der Verarbeitung eine Temperatur zwischen 35 und 120°C, vorzugsweise zwischen 40 und 110°C, besonders bevorzugt zwischen 45 und 90 °C und insbesondere zwischen 50 und 80 °C, aufweist, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Da die hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in der Regel weder bei erhöhten Temperaturen gelagert noch später bei diesen erhöhten Temperaturen angewandt werden, führt die Abkühlung der Mischung zur Ausfällung des Anteils an gelöstem Stoff

aus der übersättigten Lösung, der über die Sättigungsgrenze bei 20 °C hinweg in der Lösung enthalten war. Die übersättigte Lösung kann sich so beim Abkühlen in eine gesättigte Lösung und einen Bodenkörper aufteilen. Es ist aber auch möglich, daß durch Rekristallisations- und Hydratationsphänomene die übersättigte Lösung bei der Abkühlung zu einem Feststoff erstarrt. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn sich bestimmte hydratwasserhaltige Salze beim Erhitzen in ihrem Kristallwasser auflösen. Beim Abkühlen bilden sich hier oft übersättigte Lösungen, die durch mechanische Einwirkung oder Keimzugabe zu einem Feststoff – dem kristallwasserhaltigen Salz als dem bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilen Zustand – erstarren. Bekannt ist dieses Phänomen beispielsweise von Natriumthiosulfat-Pentahydrat und Natriumacetat-Trihydrat, wobei insbesondere das letztgenannte hydratwasserhaltige Salz in Form der übersättigten Lösung im erfindungsgemäßen Verfahren vorteilhaft einsetzbar ist. Auch spezielle Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Phosphonate zeigen dieses Phänomen und eignen sich in Form der Lösungen hervorragend als Granulationshilfsmittel. Hierzu werden die entsprechenden Phosphonsäuren (siehe unten) mit konzentrierter Alkalilauge neutralisiert, wobei sich die Lösung durch die Neutralisationswärme aufheizt. Beim Abkühlen bilden sich aus diesen Lösungen Feststoffe der entsprechenden Alkaliphosphonate. Durch Einarbeiten weiterer Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe in die noch warmen Lösungen lassen sich erfindungsgemäß verarbeitbare Massen unterschiedlicher Zusammensetzung herstellen. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die als Grundlage der aushärtenden Masse dienende übersättigte Lösung bei Raumtemperatur zu einem Feststoff erstarrt. Bevorzugt ist hierbei, daß die vormalig übersättigte Lösung nach dem Erstarren zu einem Feststoff durch Erhitzen auf die Temperatur, bei der die übersättigte Lösung gebildet wurde, nicht wieder in eine übersättigte Lösung überführt werden kann. Dies ist beispielsweise bei den erwähnten Phosphonaten der Fall.

Die als Grundlage der aushärtenden Masse dienende übersättigte Lösung kann – wie vorstehend erwähnt – auf mehreren Wegen erhalten und dann nach optionaler Zumischung weiterer Inhaltsstoffe erfindungsgemäß verarbeitet werden. Ein einfacher Weg besteht beispielsweise darin, daß die als Grundlage der aushärtenden Masse dienende übersättigte Lösung durch Auflösen des gelösten Stoffes in erhitztem Lösungsmittel hergestellt wird. Werden auf diese Weise im erhitzten Lösungsmittel höhere Mengen des gelösten Stoffes

gelöst, als sich bei 20 °C lösen würden, so liegt eine im Sinne der vorliegenden Erfindung übersättigte Lösung vor, die entweder heiß (siehe oben) oder abgekühlt und im metastabilen Zustand in den Mischer gegeben werden kann.

Es ist ferner möglich, hydratwasserhaltige Salze durch "trockenes" Erhitzen zu entwässern und im eigenen Kristallwasser aufzulösen (siehe oben). Auch dies ist eine Methode, im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbare übersättigte Lösungen herzustellen.

Ein weiterer Weg besteht darin, eine nicht-übersättigte Lösung mit einem Gas oder einer weiteren Flüssigkeit bzw. Lösung zu versetzen, so daß der gelöste Stoff in der Lösung zu einem schlechter löslichen Stoff reagiert oder sich in der Mischung der Lösungsmittel schlechter löst. Das Vereinigen zweier Lösungen, die jeweils zwei Stoffe enthalten, welche miteinander zu einem schlechter löslichen Stoff reagieren, ist ebenfalls eine Methode zur Herstellung übersättigter Lösungen, solange der schlechter lösliche Stoff nicht augenblicklich ausfällt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die als Grundlage der aushärtenden Masse dienende übersättigte Lösung durch Vereinigung von zwei oder mehr Lösungen hergestellt wird. Beispiele für solche Wege, übersättigte Lösungen herzustellen, werden nachstehend behandelt.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die übersättigte wäßrige Lösung durch Vereinigen einer wäßrigen Lösung eines oder mehrerer saurer Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise aus der Gruppe der Tensidsäuren, der Buildersäuren und der Komplexbildnersäuren, und einer wäßrigen Alkalilösung, vorzugsweise einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung, insbesondere einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung, erhalten wird.

Unter den bereits weiter oben erwähnten Vertretern der genannten Verbindungsklassen nehmen insbesondere die Phosphonate im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine herausragende Stellung ein. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird daher die übersättigte wäßrige Lösung durch Vereinigen einer wäßrigen Phosphonsäurelösung mit Konzentrationen oberhalb 45 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 50 Gew.-% und insbeson-

dere oberhalb 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Phosphonsäurelösung und einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung mit Konzentrationen oberhalb 35 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 40 Gew.-% und insbesondere oberhalb 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Natriumhydroxidlösung, erhalten.

Die Aushärtung der verformbaren Masse(n) kann erfindungsgemäß auch durch chemische Reaktion(en), insbesondere Polymerisation, erfolgen. Prinzipiell sind dabei alle chemischen Reaktionen geeignet, die ausgehend von einem oder mehreren flüssigen bis pastösen Stoffen durch Reaktion mit (einem) anderen Stoff(en) zu Feststoffen führen. Insbesondere chemische Reaktionen, die nicht schlagartig zur genannten Zustandsänderung führen, sind dabei geeignet. Aus der Vielfalt chemischer Reaktionen, die zur Erstarrungsphänomene führen, sind insbesondere Reaktionen geeignet, bei denen der Aufbau größerer Moleküle aus kleineren Molekülen erfolgt. Hierzu zählen wiederum bevorzugt Reaktionen, bei denen viele kleine Moleküle zu (einem) größeren Molekül(en) reagieren. Dies sind sogenannte Polyreaktionen (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation) und polymeranaloge Reaktionen. Die entsprechenden Polymerisate, Polyaddukte (Polyadditionsprodukte) oder Polykondensate (Polykondensationsprodukte) verleihen dem fertig abgelängten Formkörper dann seine Festigkeit.

Im Hinblick auf den Einsatzzweck der erfindungsgemäß hergestellten Produkte ist es bevorzugt, als Aushärtungsmechanismus die Bildung von solchen festen Substanzen aus flüssigen oder pastösen Ausgangsstoffen zu nutzen, die im Wasch- und Reinigungsmittel ohnehin als Inhaltsstoffe, beispielsweise Cobuilder, soil-repellents oder soil-release-Polymere eingesetzt werden sollen. Solche Cobuilder können beispielsweise aus den Gruppen der Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymeren Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine usw. stammen. Diese Stoffklassen werden weiter unten beschrieben.

Ein weiterer Mechanismus, nach dem die Aushärtung der verformbaren Masse(n) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen kann, ist die durch Änderung der rheologischen Eigenschaften erfolgende Aushärtung.

Dabei macht man sich die Eigenschaft zunutze, daß bestimmte Substanzen unter Einwirkung von Scherkräften ihre rheologischen Eigenschaften zum Teil drastisch ändern. Beispiele für solche Systeme, die dem Fachmann geläufig sind, sind beispielsweise Schichtsilikate, die unter Scherung in geeigneten Matrices stark verdickend wirken und zu schnittfesten Massen führen können.

Selbstverständlich können in einer Masse auch zwei oder mehrere Aushärtungsmechanismen miteinander verbunden bzw. gleichzeitig genutzt werden. Hier bieten sich beispielsweise die Kristallisation unter gleichzeitiger Lösungsmittelverdampfung, die Abkühlung bei gleichzeitiger Kristallisation, die Wasserbindung („innere Trocknung“) bei gleichzeitiger äußerer Trocknung usw. an.

Der allgemeinen Beschreibung von Mechanismen, die im erfindungsgemäßen Verfahren der Aushärtung zugrunde liegen können, schließt sich eine detaillierte Beschreibung der in den zu verarbeitenden Massen sonst noch einzusetzenden Inhaltsstoffe an.

Bevorzugte Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens, also bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). Demzufolge ist es bevorzugt, daß mindestens eine der zu verarbeitenden Massen Tensid(e) enthält. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt im Falle von Waschmitteltabletten bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind, während Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise unter 5 Gew.-% Tensid(e) enthalten.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansul-

fonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3.234.258 oder 5.075.041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit

im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten

aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealka-

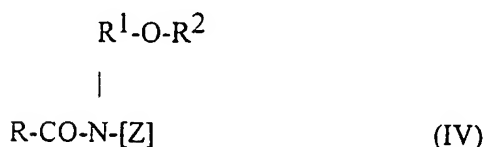
nolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (III),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (IV),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxyl-

ylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft

erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Reinigungsmitteltabletten einzusetzende Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß sie Gesamttensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, aufweisen. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Mit besonderem Vorzug enthalten erfindungsgemäß hergestellte Reinigungsmittelformkörper für das maschinellen Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-

Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Insbesondere bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Waschmittelformkörpern oder Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen ist es bevorzugt, daß die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge enthält mindestens eine der verformbaren Massen im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ein nichtionisches Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C. Bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside weisen Schmelzpunkte oberhalb von 25°C auf, besonders bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside haben Schmelzpunkte zwischen 25 und 60°C, insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

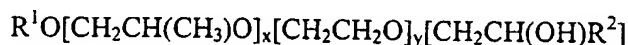
Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Cchemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel



beschreiben, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

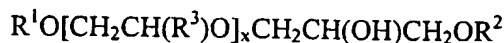


in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer vari-

iert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergelagert sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Die vorstehenden Angaben bezogen sich dabei zum Teil auf die Verfahrensendprodukte, die – wie weiter oben erwähnt – auch zwei-, drei- oder vierphasig ausgestaltet sein können. Bezogen auf die einzelne zu verarbeitende Masse, die Tensid(e) enthält, sind bei der Produktion von Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen Verfahren bevorzugt, bei denen die verformbare(n) Masse(n) Gesamttensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, aufweisen.

Neben den genannten Bestandteilen Builder und Tensid, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Desintegrationshilfs-

mittel, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten. Diese Stoffe können dabei in allen zu verarbeitenden Massen eingesetzt werden, es ist aber auch möglich, durch die Trennung bestimmter Inhaltsstoffe vorteilhafte Eigenschaften nutzbar zu machen.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tabletzensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Diese Stoffe eignen sich beispielsweise dazu, die Freisetzung einzelner Formkörperbereiche gegenüber anderen Bereichen zu beschleunigen. Dies läßt sich im erfindungsgemäßen Verfahren dadurch realisieren, daß nur eine der zu verarbeitenden Massen solche Stoffe enthält, oder daß mehrere Massen solche Stoffe in unterschiedlichen Mengen enthalten. Unter Tabletzensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht. Enthält nur eine Masse

Desintegrationshilfsmittel, so beziehen sich die genannten Angaben nur auf das Gewicht dieser Masse.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls co-granulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991

(Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakterter oder cogramulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogramulierter oder kompakterter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können darüber hinaus ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten, das in eine oder mehrere der zu verarbeitenden Massen inkorporiert wird. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Was-

ser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt. Der Gehalt einzelner Massen an den genannten Substanzen kann dabei durchaus höher liegen.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rah-

men der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Verfahren enthält mindestens eine der verformbaren Massen Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse. Diese Stoffe werden nachfolgende beschrieben.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Dabei ist „Natriumpercarbonat“ eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte $2,14 \text{ gcm}^{-3}$, das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxohydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt.

Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wäßriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierungsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise Mg^{2+} -Ionen) gefällt. Das ausgefällte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Inter-ox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist eine Kombination von Natriumpercarbonat mit Natriumsesquicarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaliminoperoxylhexansäure (PAP)], o-

Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

In erfindungsgemäß weiter bevorzugten Verfahren enthält mindestens eine der verformbaren Massen Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse. Auch diese Substanzen werden nachfolgend beschrieben.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren eingearbeitet werden. Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, sind beispielsweise Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin (TAED), Tetraacetyl-methylendiamin (TAMD) und Tetraacetylhexylendiamin (TAHD), aber auch Pentaacetylglucose (PAG), 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und Isatosäureanhydrid (ISA).

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 196 16 693** und **DE 196 16 767** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Glucanolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-

Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Wegen ihrer oxidierenden Wirkung ist es vorteilhaft, die Bleichmittel von anderen Inhaltsstoffen zu trennen, wozu sich insbesondere erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Mehrphasenformkörpern eignen. Verfahren, in denen eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Bleichaktivatoren enthält, sind bevorzugt.

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen Silberschuttmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthält.

Die genannten Korrosionsinhibitoren können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine ebenfalls in die zu verarbeitenden Massen eingearbeitet werden, wobei im Bereich

des maschinellen Geschirrspülens Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Werden Korrosionsschutzmittel in mehrphasigen Formkörpern eingesetzt, so ist es bevorzugt, diese von den Bleichmitteln zu trennen. Verfahren, bei denen eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Korrosionsschutzmittel enthält, sind demnach bevorzugt.

Auch die Trennung der Bleichmittel von anderen Inhaltsstoffen kann vorteilhaft sein. Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Enzyme enthält, sind ebenfalls bevorzugt. Als Enzyme kommen dabei insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofi-

brillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

In Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen werden naturgemäß andere Enzyme eingesetzt, um den unterschiedlichen behandelten Substraten und Verschmutzungen Rechnung zu tragen. Hier kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Verschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirk-

stoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse(n), betragen.

Unabhängig vom Anwendungszweck der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper (beispielsweise Waschmittelformkörper oder Reinigungsmittelformkörper) sind Verfahren bevorzugt, bei denen einer der aus den Austrittsöffnungen austretenden Materialstränge Enzyme enthält.

Solche enzymhaltigen Massen werden vorzugsweise in Mehrstrangverfahren verarbeitet, d.h. neben einem Materialstrang, der Enzyme enthält, existiert mindestens ein weiterer Strang, der vorzugsweise frei von Enzymen ist. Hier sind Verfahren besonders bevorzugt, bei denen der enzymhaltige Materialstrang durch ein enzymfreies Material umhüllt ist.

Auch eine Trennung der Bleichmittel von den weiter oben beschriebenen Tensiden kann vorteilhaft sein, so daß bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylenoxideinheiten, enthält.

Weitere Inhaltsstoffe, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens Bestandteil einer oder mehrerer Masse(n) sein können, sind beispielsweise Cobuilder (siehe oben) Farbstoffe, optische Aufheller, Duftstoffe, soil-release-Verbindungen, soil-repellents, Antioxidantien, Fluoreszenzmittel, Schauminhibitoren, Silikon- und/oder Paraffinöle, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungshibitoren, Waschkraftverstärker usw.. Diese Stoffe werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natrium-salze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von

den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugs-

weise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung **DE-A-195 40 086** offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0.5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 232 202**, **EP-A-0 427 349**, **EP-A-0 472 042** und **EP-A-0 542 496** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**,

WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE-A-196 00 018**. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu verbessern, können sie ganz oder teilweise mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Besondere optische Effekte lassen sich dabei erreichen, wenn im Falle der Herstellung von Formkörpern aus mehreren Massen die zu verarbeitenden Massen unterschiedlich eingefärbt sind. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den behandelten Substraten wie beispielsweise Textilfasern oder Geschirrtteilen, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in erfindungsgemäßen Waschmittelformkörpern sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid[®] Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol[®] Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol[®] Grün 8730 (CI 74260), Basonyl[®] Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan[®] Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid[®] Gelb 094 (CI 47005), Sicovit[®] Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol[®] Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan[®] Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan[®] Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können einen oder mehrere optische(n) Aufheller enthalten. Diese Stoffe, die auch "Weißtöner" genannt werden, werden in modernen Waschmittel eingesetzt, da sogar frisch gewaschene und gebleichte weiße Wäsche einen leichten Gelbstich aufweist. Optische Aufheller sind organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Die Emission dieses blauen Lichts ergänzt die "Lücke" im vom Textil reflektierten Licht, so daß ein mit optischem Aufheller behandeltes Textil dem Auge weißer und heller erscheint. Da der Wirkungsmechanismus von Aufhellern deren Aufziehen auf die Fasern voraussetzt, unterscheidet man je nach "anzufärbenden" Fasern beispielsweise Aufheller für Baumwolle, Polyamid- oder Polyesterfasern. Die handelsüblichen für die Inkorporation in Waschmittel geeigneten Aufheller gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an: Der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-Chinolin-, der Diphenylpyrazolingruppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Ein Überblick über gängige Aufheller ist beispielsweise in *G. Jakobi, A.Löhr "Detergents and Textile Washing", VCH-Verlag, Weinheim, 1987, Seiten 94 bis 100*, zu finden. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-

2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-*styryl*)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo*styryl*)-diphenyls, oder 4-(4-Chlor*styryl*)-4'-(2-sulfo*styryl*)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, *p*-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfon-

säuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

Da textile Flächegebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäß hergestellten Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolesteren, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäß hergestellten Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen **FR 1,156,513**, **GB 873 214** und **GB 839 407** beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schaumminhindernden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäß hergestellten Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederiva-

te), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Bei den vorstehenden Ausführungen wurde teilweise der Gehalt der Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens an den einzelnen Substanzen genannt. Bezogen auf die zu verarbeitenden Massen sind generell Verfahren bevorzugt, bei denen mindestens eine der verformbaren Massen weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthält.

Bei allen vorstehend genannten Inhaltsstoffen können vorteilhafte Eigenschaften daraus resultieren, sie von anderen Inhaltsstoffen zu trennen bzw. sie mit bestimmten anderen Inhaltsstoffen gemeinsam zu konfektionieren. Bei mehrphasigen Formkörpern können die einzelnen Phasen auch einen unterschiedlichen Gehalt an demselben Inhaltsstoff aufweisen, wodurch Vorteile erzielt werden können. Verfahren, bei denen mindestens zwei der verformbaren Massen denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten, sind dabei bevorzugt. Der Begriff „unterschiedliche Menge“ bezieht sich dabei wie bereits erläutert, nicht auf die absolute Menge des Inhaltsstoffs in der Masse, sondern auf die Relativmenge, bezogen auf das Phasengewicht, stellt also eine Gew.-%-Angabe, bezogen auf die einzelnen Masse, dar.

Die Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens können in den unterschiedlichsten geometrischen Formen bereitgestellt werden, wobei diese Flexibilität einer der vielen Vorzüge des erfindungsgemäßen Verfahrens ist. Es ist aber auch möglich, erfindungsgemäß Formkörper herzustellen, die in ihrem Erscheinungsbild an herkömmliche Formkörper angelehnt sind. Beispielsweise können die in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden, wobei als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht kommen, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbie-

tungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, die abgelängten Materialstränge so auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Solche „riegelförmigen“ Strangabschnitte lassen sich durch einen Nachbehandlungsschritt nach dem Ablängen herstellen, der darin besteht, ein zweites Messer oder einen zweiten Messersatz in die abgelängten Strangabschnitte zu drücken, ohne diese zu zerteilen. Auch

eine oberflächliche Formgebung oder Anfertigung Positiv- bzw. Negativschriftzügen kann erfindungsgemäß erfolgen. Bevorzugte Verfahren sind dementsprechend dadurch gekennzeichnet, daß die abgelängten Formkörper einem Nachbehandlungsschritt unterworfen werden.

Der Nachbehandlungsschritt kann neben dem Einprägen von Schriftzügen auch das Einprägen von Mustern, Formen usw. beinhalten. Auf diese Weise können beispielsweise erfindungsgemäß hergestellte Universalwaschmittel durch ein T-Shirt-Symbol, erfindungsgemäß hergestellte Colorwaschmittel durch ein Wollsymbol, erfindungsgemäß hergestellte Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen durch Symbole wie Gläser, Teller, Töpfe, Pfannen usw. kenntlich gemacht werden. Der Kreativität von Produktmanagern sind hierbei keine Grenzen gesetzt. Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren umfassen daher als Nachbehandlungsschritt einen zusätzlichen Formgebungsschritt, insbesondere die Prägung.

Auch eine nachfolgende Beschichtung der abgelängten Formkörper ist möglich, sofern die Aufbringung eines zusätzlichen Coating gewünscht sein sollte. Hier sind dann Verfahren bevorzugt, bei denen der Nachbehandlungsschritt das Überziehen der Formkörper mit einem gießfähigen Material, vorzugsweise einem gießfähigen Material mit einer Viskosität $< 5000 \text{ mPas}$, umfaßt.

Unabhängig von der Anzahl der Phasen und der Art der Nachbehandlung sind allgemein Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Formkörper eine Dichte oberhalb von 800 kgdm^{-3} , vorzugsweise oberhalb von 900 kgdm^{-3} , besonders bevorzugt oberhalb von 1000 kgdm^{-3} und insbesondere oberhalb von 1100 kgdm^{-3} aufweisen. In solchen Formkörpern treten die Vorteile der Angebotsform eines kompakten Wasch- oder Reinigungsmittels besonders deutlich zutage.

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren bereit, das es ermöglicht, einfach und unter wechselnden Rahmenbedingungen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen. Ein bevorzugter Aushärtungsmechanismus liegt dabei, wie oben beschrieben, in der zeitlich verzögerten Wasserbindung, wobei entsprechende Wasch- und Reinigungs-

mittelformkörper im Stand der Technik nicht beschrieben sind. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, enthaltend mindestens 30 Gew.-% Phosphat(e), der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Wassergehalt der Formkörper 50 bis 100 % des berechneten Wasserbindevermögens beträgt.

Bezüglich der Definition des Wasserbindevermögens und seiner Berechnung kann auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden, um Redundanzen zu vermeiden. Der Phosphatgehalt bevorzugter erfindungsgemäß hergestellter Formkörper liegt höher, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, die mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 45 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% Phosphat(e), jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Wie bereits bei den Ausführungen zum erfindungsgemäßen Verfahren erwähnt, sind insbesondere Alkalimetallphosphate bevorzugt einzusetzende Phosphate. So sind völlig analog auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 50 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde erläutert, daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Verfahrensendprodukte nicht nur einen äußerst geringen Anteil an freiem Wasser besitzen, sondern vorzugsweise selbst noch in der Lage sind, weiteres freies Wasser zu binden. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper beträgt daher der Wassergehalt der Formkörper 55 bis 95 %, vorzugsweise 60 bis 90 % und insbesondere 65 bis 85 % des berechneten Wasserbindevermögens.

Bezüglich weiterer Inhaltsstoffe, ihrer Mengen und physikalischen Eigenschaften kann ebenso auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden wie bezüglich der Mehr-

phasigkeit erfindungsgemäßer Formkörper, der Aufteilung von Inhaltsstoffen auf die einzelnen Phasen und der Mengenverhältnisse der Phasen untereinander.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man (eine) verformbare Masse(n) herstellt und diese mit einem Druck unterhalb von 40 bar Austrittsöffnungen zuleitet und die austretenden Materialstränge auf Formkörperdimensionen abschneidet und aushärten läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die verformbare(n) Masse(n) den Austrittsöffnungen mit einem Druck unterhalb von 35 bar, vorzugsweise unterhalb von 30 bar, besonders bevorzugt unterhalb von 20 bar und insbesondere unterhalb von 10 bar zuleitet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die verformbare(n) Masse(n) den Austrittsöffnungen mit einem Druck unterhalb von 8,5 bar, vorzugsweise unterhalb von 7,5 bar, besonders bevorzugt unterhalb von 6,5 bar und insbesondere unterhalb von 5 bar zuleitet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine verformbare Masse zwischen zwei Walzen eingezogen, als Materialstrang aus Austrittsöffnungen ausgetragen, auf die gewünschte Formkörperdimension abgeschnitten und aushärten gelassen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zwei unterschiedlich zusammengesetzte, verformbare Massen zwischen zwei Walzenpaaren eingezogen und als gefüllte, hohle oder mehrlagige Materialstränge aus Austrittsöffnungen ausgetragen, auf die gewünschte Formkörperdimension abgeschnitten und aushärten gelassen werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß drei unterschiedlich zusammengesetzte, plastisch verformbare Massen zwischen drei Walzenpaaren eingezogen und als ein-, zwei- oder dreifach gefüllte, hohle, zwei- oder dreila-

gige Materialstränge aus Austrittsöffnungen ausgetragen, auf die gewünschte Formkörperdimension abgeschnitten und aushärten gelassen werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialstränge mit einer Geschwindigkeit von 0,2 m/min bis 30 m/min, vorzugsweise zwischen 0,25 m/min bis 20 m/min, besonders bevorzugt von 0,5 m/min bis 15 m/min und insbesondere von 1 m/min bis 10 m/min aus den Austrittsöffnungen ausgetragen werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Austrittsöffnungen Öffnungsflächen von 50 mm² bis 2500 mm², vorzugsweise von 100 mm² bis 2000 mm², besonders bevorzugt von 200 mm² bis 1500 mm² und insbesondere von 300 mm² bis 1000 mm² unter besonderer Bevorzugung von 350 mm² bis 750 mm², aufweisen.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke mindestens eines der aus den Austrittsöffnungen austretenden Materialstränge mindestens 5 mm, vorzugsweise mindestens 7,5 mm und insbesondere mindestens 10 mm beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Austrittsöffnungen austretenden Materialstränge auf eine Länge von 10 bis 100 mm, vorzugsweise von 12,5 bis 75 mm, besonders bevorzugt von 15 bis 60 mm und insbesondere von 20 bis 50 mm, abgeschnitten werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der auf Formkörperdimensionen abgeschnittenen Materialstränge durch oberflächliche Trocknung und/oder Abkühlung, insbesondere durch Anblasen mit Kaltluft, unterstützt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) 10 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 90 Gew.-%, besonders

bevorzugt 20 bis 85 Gew.-% und insbesondere 25 bis 80 Gew.-% wasserfreier Stoffe enthalten, welche durch Hydratisierung in eine Hydratform mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 120°C, vorzugsweise unterhalb von 100°C und insbesondere unterhalb von 80°C übergehen.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthalten.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Phosphat(en) zu Wasser in der verformbaren Masse kleiner 1 : 0,3, vorzugsweise kleiner 1 : 0,25 und insbesondere kleiner 1 : 0,2 ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthalten.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthalten.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) Zeolith(e), vorzugsweise Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X und Mischungen aus diesen, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthalten.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße der in der/den verformbaren Masse(n) eingesetzten Feststoffe unter 400 µm, vorzugsweise unter 300 µm und insbesondere unter 200 µm liegt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-% der in der/den verformbaren Masse(n) eingesetzten Feststoffe Teilchengrößen oberhalb 1000 µm aufweisen.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der in der/den verformbaren Masse(n) eingesetzten Feststoffe Teilchengrößen oberhalb 800 µm aufweisen.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der Formkörper 50 bis 100 % des berechneten Wasserbindevermögens beträgt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) bei der Verarbeitung einen Wassergehalt von 2,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, aufweisen.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch zeitlich verzögerte Wasserbindung erfolgt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch Kühlung unter den Schmelzpunkt erfolgt.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch Verdampfung von Lösungsmitteln erfolgt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch Kristallisation erfolgt.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch chemische Reaktion(en), insbesondere Polymerisation, erfolgt.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der verformbaren Masse(n) durch Änderung der rheologischen Eigenschaften erfolgt.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) Gesamtensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, aufweisen.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthält.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenlendlamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0.25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthält.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthält.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse, enthält.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Bleichaktivatoren enthält.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Enzyme enthält.
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Korrosionsschutzmittel enthält.
37. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß einer der aus den Austrittsöffnungen austretenden Materialstränge Enzyme enthält.

38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß der enzymhaltige Materialstrang durch ein enzymfreies Material umhüllt ist.
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylenoxeinheiten, enthält.
40. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei verformbare Massen denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten.
41. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die verformbare(n) Masse(n) ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthält/enthalten.
42. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß die die plastisch verformbare(n) Masse(n) mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält/enthalten.
43. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% freies Wasser enthalten.
44. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper eine Dichte oberhalb von 800 kgdm^{-3} , vorzugsweise oberhalb von 900 kgdm^{-3} , besonders bevorzugt oberhalb von 1000 kgdm^{-3} und insbesondere oberhalb von 1100 kgdm^{-3} aufweisen.

45. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper einem Nachbehandlungsschritt unterworfen werden.
46. Verfahren nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, daß der Nachbehandlungsschritt das Überziehen der Formkörper mit einem gießfähigen Material, vorzugsweise einem gießfähigen Material mit einer Viskosität < 5000 mPas, umfaßt.
47. Verfahren nach einem der Ansprüche 45 oder 46, dadurch gekennzeichnet, daß der Nachbehandlungsschritt einen zusätzlichen Formgebungsschritt, insbesondere die Prägung, umfaßt.
48. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, enthaltend mindestens 30 Gew.-% Phosphat(e), dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der Formkörper 50 bis 100 % des berechneten Wasserbindevermögens beträgt.
49. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 45 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% Phosphat(e), jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.
50. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 48 oder 49, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 50 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.
51. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 48 bis 50, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der Formkörper 55 bis 95 %, vorzugsweise 60 bis 90 % und insbesondere 65 bis 85 % des berechneten Wasserbindevermögens beträgt.

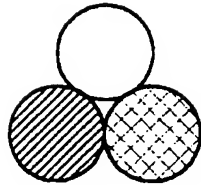


Fig. 1

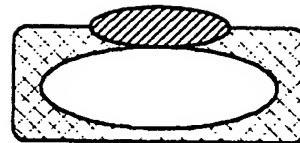


Fig. 2

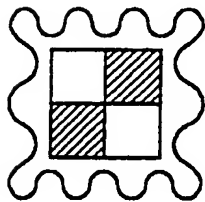


Fig. 3

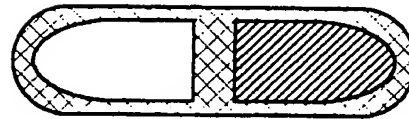


Fig. 4

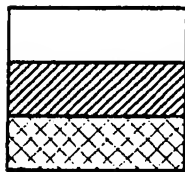


Fig. 5

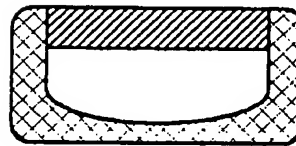


Fig. 6

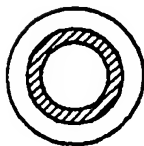


Fig. 7

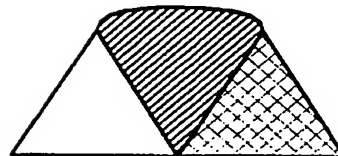


Fig. 8

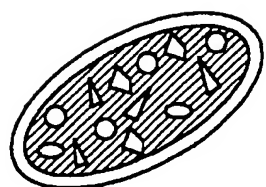


Fig. 9

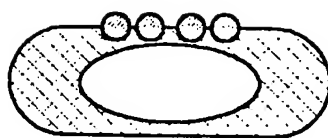


Fig. 10

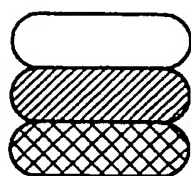


Fig. 11

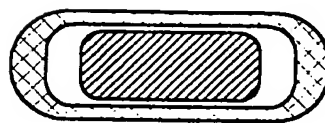


Fig. 12

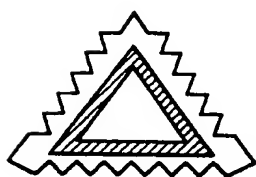


Fig. 13

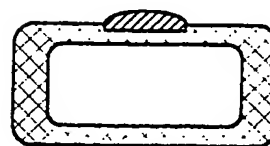


Fig. 14

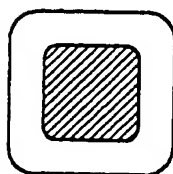


Fig. 15

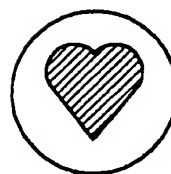


Fig. 16

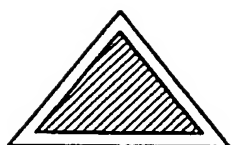


Fig. 17

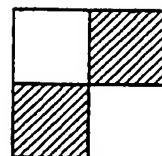


Fig. 18

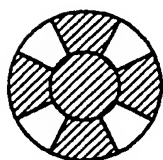


Fig. 19

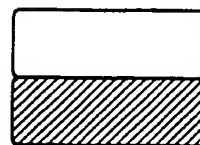


Fig. 20

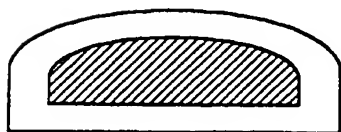


Fig. 21

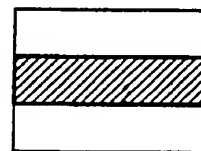


Fig. 22

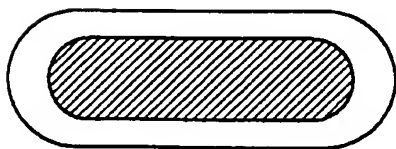


Fig. 23

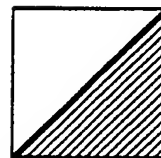


Fig. 24

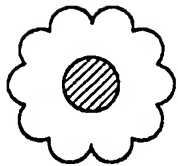


Fig. 25

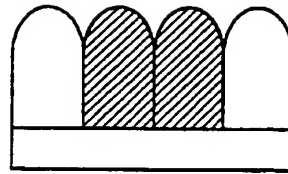


Fig. 26

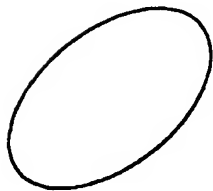


Fig. 27

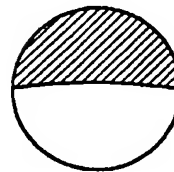


Fig. 28

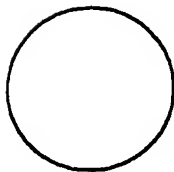


Fig. 29

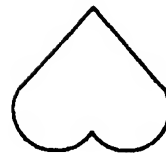


Fig. 30

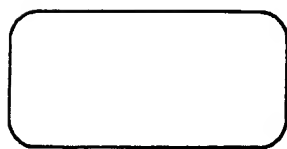


Fig. 31



Fig. 32



Fig. 33



Fig. 34

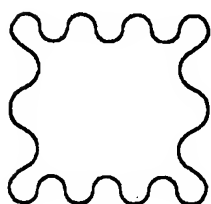


Fig. 35



Fig. 36



Fig. 37



Fig. 38



Fig. 39

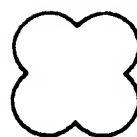


Fig. 40



Fig. 41



Fig. 42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/EP 00/05811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/06 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|--------------------------|
| A | DE 196 49 565 A (KNOLL AG) 4 June 1998 (1998-06-04) column 6, line 35 -column 8, line 17; claims --- | 1-11 |
| A | EP 0 863 200 A (HENKEL KGAA) 9 September 1998 (1998-09-09) claims; examples --- | 1, 16, 30, 31, 33, 42 |
| A | EP 0 481 547 A (UNILEVER) 22 April 1992 (1992-04-22) cited in the application the whole document --- | 1, 13-16, 30-33, 42 |
| X | GB 1 048 831 A (UNILEVER) 23 November 1966 (1966-11-23) claims --- | 48-51 |
| | -/- | |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2000

Date of mailing of the international search report

17/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No

PCT/EP 00/05811

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | GB 2 298 867 A (PROCTER & GAMBLE) 18 September 1996 (1996-09-18) page 4, line 20 -page 5, line 11 page 8, line 20 -page 9, line 16; claims ----- | 48-51 |
| X | EP 0 814 152 A (HENKEL KGAA) 29 December 1997 (1997-12-29) page 7, line 56 -page 8, line 13; claims ----- | 1,2,16, 17,30 |
| X | US 3 455 834 A (KRAUS MILTON N) 15 July 1969 (1969-07-15) claim 1; examples 2-4 ----- | 48-51 |
| A | US 4 828 749 A (JACOBS JOCHEN ET AL) 9 May 1989 (1989-05-09) the whole document ----- | 1,48-51 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/05811

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| DE 19649565 A | 04-06-1998 | WO 9823721 A EP 0944709 A | 04-06-1998 29-09-1999 |
| EP 0863200 A | 09-09-1998 | DE 19709411 A | 10-09-1998 |
| EP 0481547 A | 22-04-1992 | US 5133892 A CA 2053399 A | 28-07-1992 18-04-1992 |
| GB 1048831 A | | BE 643256 A CA 717943 A DE 1277496 B FR 1385803 A NL 6400845 A SE 315062 B | 15-05-1964 07-05-1965 05-08-1964 22-09-1969 |
| GB 2298867 A | 18-09-1996 | AU 6022096 A CA 2214842 A EP 0815191 A WO 9628530 A US 6083895 A | 02-10-1996 19-09-1996 07-01-1998 19-09-1996 04-07-2000 |
| EP 0814152 A | 29-12-1997 | DE 19624416 A | 02-01-1998 |
| US 3455834 A | 15-07-1969 | FR 1420946 A GB 1033289 A | 02-03-1966 |
| US 4828749 A | 09-05-1989 | DE 3541146 A AT 60354 T CA 1277889 A DE 3677154 D EP 0224128 A JP 62129395 A | 27-05-1987 15-02-1991 18-12-1990 28-02-1991 03-06-1987 11-06-1987 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05811

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D3/06 C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|----------------------|
| A | DE 196 49 565 A (KNOLL AG) 4. Juni 1998 (1998-06-04) Spalte 6, Zeile 35 -Spalte 8, Zeile 17; Ansprüche | 1-11 |
| A | EP 0 863 200 A (HENKEL KGAA) 9. September 1998 (1998-09-09) Ansprüche; Beispiele | 1,16,30, 31,33,42 |
| A | EP 0 481 547 A (UNILEVER) 22. April 1992 (1992-04-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1,13-16, 30-33,42 |
| X | GB 1 048 831 A (UNILEVER) 23. November 1966 (1966-11-23) Ansprüche | 48-51 |
| | -/- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05811

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | GB 2 298 867 A (PROCTER & GAMBLE) 18. September 1996 (1996-09-18) Seite 4, Zeile 20 -Seite 5, Zeile 11 Seite 8, Zeile 20 -Seite 9, Zeile 16; Ansprüche | 48-51 |
| X | EP 0 814 152 A (HENKEL KGAA) 29. Dezember 1997 (1997-12-29) Seite 7, Zeile 56 -Seite 8, Zeile 13; Ansprüche | 1,2,16, 17,30 |
| X | US 3 455 834 A (KRAUS MILTON N) 15. Juli 1969 (1969-07-15) Anspruch 1; Beispiele 2-4 | 48-51 |
| A | US 4 828 749 A (JACOBS JOCHEN ET AL) 9. Mai 1989 (1989-05-09) das ganze Dokument | 1,48-51 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05811

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| DE 19649565 A | 04-06-1998 | WO 9823721 A EP 0944709 A | 04-06-1998 29-09-1999 |
| EP 0863200 A | 09-09-1998 | DE 19709411 A | 10-09-1998 |
| EP 0481547 A | 22-04-1992 | US 5133892 A CA 2053399 A | 28-07-1992 18-04-1992 |
| GB 1048831 A | | BE 643256 A CA 717943 A DE 1277496 B FR 1385803 A NL 6400845 A SE 315062 B | 15-05-1964 07-05-1965 05-08-1964 22-09-1969 |
| GB 2298867 A | 18-09-1996 | AU 6022096 A CA 2214842 A EP 0815191 A WO 9628530 A US 6083895 A | 02-10-1996 19-09-1996 07-01-1998 19-09-1996 04-07-2000 |
| EP 0814152 A | 29-12-1997 | DE 19624416 A | 02-01-1998 |
| US 3455834 A | 15-07-1969 | FR 1420946 A GB 1033289 A | 02-03-1966 |
| US 4828749 A | 09-05-1989 | DE 3541146 A AT 60354 T CA 1277889 A DE 3677154 D EP 0224128 A JP 62129395 A | 27-05-1987 15-02-1991 18-12-1990 28-02-1991 03-06-1987 11-06-1987 |